

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-309377

(43)Date of publication of application : 23.10.2002

(51)Int.Cl.

C23C 18/30

(21)Application number : 2001-114281

(71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 12.04.2001

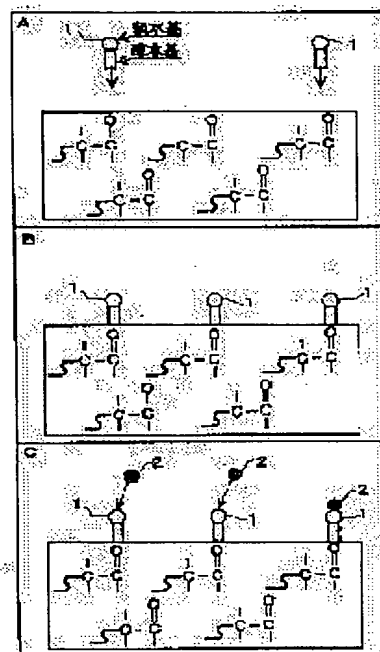
(72)Inventor : NAKANISHI MASAJI
BESSHO TAKESHI

(54) PRETREATMENT METHOD FOR ELECTROLESS PLATING MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To form an electroless plating film having excellent adhesiveness without roughening the surface of a resin article by eliminating the need for an etching treatment.

SOLUTION: The resin article is treated in a solution containing ozone and is then brought into contact with a solution containing at least either of an anionic surfactant and nonionic surfactant and an alkaline compound. The unsaturated bonds on the surface of the resin article are partially cut by ozone and C-OH bonds or C=O bonds are formed and activated. Since the surfactants are adsorbed thereto, the catalysts 2 are adsorbed to the hydrophilic groups of the surfactants 2 adsorbed to the functional groups.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2002-309377

(P 2002-309377 A)

(43) 公開日 平成14年10月23日 (2002. 10. 23)

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

ターコード (参考)

C 2 3 C 18/30

C 2 3 C 18/30

4K022

審査請求 未請求 請求項の数 3

O L

(全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2001-114281 (P2001-114281)

(22) 出願日 平成13年4月12日 (2001. 4. 12)

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72) 発明者 中西 正次

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72) 発明者 別所 毅

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(74) 代理人 100081776

弁理士 大川 宏

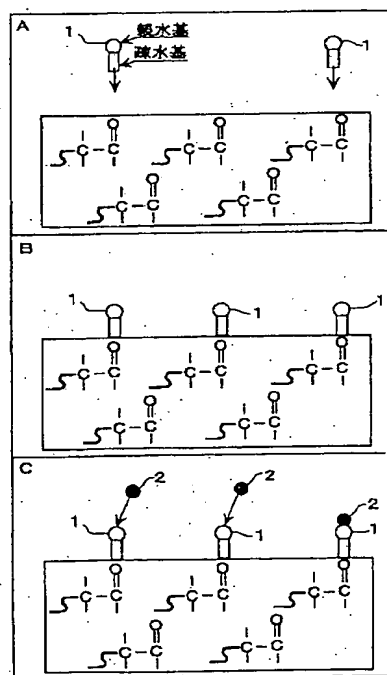
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 無電解めっき材の前処理方法

(57) 【要約】

【課題】 エッチング処理を不要として樹脂素材を粗面化することなく、付着性に優れた無電解めっき被膜を形成できるようにする。

【解決手段】 オゾンを含む溶液中で処理した後、陰イオン性界面活性剤及び非イオン性界面活性剤の少なくとも一方とアルカリ成分とを含む溶液と接触させる。オゾンによってめっき素材表面の不飽和結合が部分的に切断され、C-OH結合又はC=O結合が生成して活性化し、そこへ界面活性剤1が吸着するため、触媒2が上記官能基に吸着している界面活性剤1の親水基に吸着する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 不飽和結合を有する樹脂をめっき素材とし、該めっき素材をオゾンを含む第 1 溶液に接触させる第 1 処理工程と、陰イオン性界面活性剤及び非イオン性界面活性剤の少なくとも一方とアルカリ成分とを含む第 2 溶液を該めっき素材と接触させる第 2 処理工程と、を行うことを特徴とする無電解めっき材の前処理方法。

【請求項 2】 前記第 1 溶液はオゾンを 50PPM 以上含むことを特徴とする請求項 1 に記載の無電解めっき材の前処理方法。

【請求項 3】 前記第 1 溶液は極性溶媒を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の無電解めっき材の前処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、樹脂素材表面に無電解めっき処理を施してめっき被膜を形成する場合に、めっき被膜の付着性を向上させるために行う前処理方法に関する。

【0002】

【従来の技術】樹脂素材に導電性や金属光沢を付与する方法として、無電解めっき処理が知られている。この無電解めっきとは、溶液中の金属イオンを化学的に還元析出させ、素材表面に金属被膜を形成する方法をいい、電力によって電解析出させる電気めっきと異なり樹脂などの絶縁体にも金属被膜を形成することができる。また金属被膜が形成された樹脂素材には電気めっきすることもでき、用途が拡大される。そのため、自動車部品、家電製品などの分野に用いられる樹脂素材に金属光沢を付与したり、導電性を付与したりする方法として、無電解め

っき処理は広く用いられている。

【0003】ところが、無電解めっき処理によって形成されためっき被膜は、被膜形成までに時間がかかったり、被膜の樹脂素材に対する付着性が十分でないという問題がある。そのため、先ず樹脂素材に対して化学的エッチング処理を行って表面を粗面化し、その後無電解め

っき処理する工程が一般に行われている。

【0004】また特開平 1-092377 号公報には、樹脂素材をオゾンガスで前処理し、その後無電解めっき処理する方法が開示されている。同公報によれば、オゾンガスによって樹脂素材の不飽和結合が開裂して低分子化し、表面に化学組成の異なる分子が混在することになって平滑性が失われ粗面化する。したがって、無電解めっきによって形成された被膜が粗面にしっかり入りこみ容易に剥離しなくなる、と記載されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】上記した従来の技術では、樹脂素材を粗面化し、いわゆる投錨効果によってめっき被膜の付着性を高めている。しかしながら粗面化する方法では、樹脂素材の表面平滑度が低くなってしま

う。したがって意匠性の高い金属光沢を得るためには、めっき被膜を厚くしなければならず、工数が多大となるという不具合がある。

【0006】またエッチングによって粗面化する方法では、クロム酸、硫酸などの毒劇物を用いる必要があり、廃液処理などに問題がある。

【0007】本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、エッチング処理あるいはオゾンガス処理を不要として樹脂素材を粗面化することなく、付着性に優れためっき被膜を形成できるようにすることを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決する本発明の無電解めっき材の前処理方法の特徴は、不飽和結合を有する樹脂をめっき素材とし、めっき素材をオゾンを含む第 1 溶液に接触させる第 1 処理工程と、陰イオン性界面活性剤及び非イオン性界面活性剤の少なくとも一方とアルカリ成分とを含む第 2 溶液をめっき素材と接触させる第 2 処理工程と、を行うことにある。

【0009】第 1 溶液はオゾンを 50PPM 以上含むことが望ましく、極性溶媒を含むことが望ましい。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明の無電解めっき材の前処理方法では、めっき素材として不飽和結合を有する樹脂を用いている。不飽和結合とは C=C 結合、C=N 結合、C≡C 結合などをいい、このような不飽和結合をもつ樹脂としては、ABS 樹脂、AS 樹脂、PS 樹脂、AN 樹脂などを用いることができる。

【0011】そして本発明の前処理方法では、不飽和結合を有する樹脂からなるめっき素材をオゾンを含む第 1 溶液に接触させる第 1 処理工程を行う。この第 1 処理工程では、第 1 溶液中のオゾンによる酸化によってめっき素材表面の不飽和結合が部分的に切断され、C-OH 結合又は C=O 結合が生成して活性化すると考えられる。

【0012】第 1 処理工程は、めっき素材を第 1 溶液に接触させる。接触の方法としては、めっき素材表面に第 1 溶液をスプレーしてもよいし、めっき素材を第 1 溶液中に浸漬してもよい。浸漬によるめっき素材の第 1 溶液への接触は、スプレーによるめっき素材の第 1 溶液への接触に比べて第 1 溶液からオゾンが離脱し難いため好ましい。

【0013】第 1 溶液中のオゾン濃度はめっき素材表面の活性化に大きく影響を及ぼし、10PPM 程度から長時間の処理にて活性化の効果がみられるが、50PPM 以上とすればその活性化の効果が飛躍的に高まるとともに、短時間での処理も可能となる。

【0014】なお第 1 処理工程における処理温度は、原理的には高いほど反応速度が大きくなるが、温度が高くなるほど第 1 溶液中のオゾンの溶解度が低くなり、40℃ を超える温度において第 1 溶液中のオゾン濃度を 50PPM

以上とするには、処理雰囲気を大気圧以上に加圧する必要があり、装置が大がかりなものとなる。したがって処理温度は、装置を大掛かりにしたい場合には、室温程度で十分である。

【0015】第1溶液は極性溶媒を含むことが望ましい。極性溶媒を含むことで第1溶液中のオゾンの活性を高めることができ、第1処理工程における処理時間を短縮することが可能となる。この極性溶媒としては水が特に好ましいが、アルコール系溶媒、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、ヘキサメチルホスホルアミドなどを単独あるいは水やアルコール系溶媒と混合して用いることもできる。

【0016】本発明の無電解めっき材の前処理方法では、オゾンを含む第1溶液で処理されためっき素材に対して、陰イオン性界面活性剤及び非イオン性界面活性剤の少なくとも一方とアルカリ成分とを含む第2溶液をめっき素材と接触させる第2処理工程を行う。

【0017】第1処理工程により、めっき素材の表面にC=O及びC-OHから選ばれる少なくとも一方の官能基が存在していると考えられる。したがってこの第2処理工程では、図1(A)、(B)に示すように、界面活性剤1は、表出する上記官能基にその疎水基が吸着すると考えられる。またアルカリ成分は、めっき素材の表面を分子レベルで溶解する機能を持ち、めっき素材表面の脆化層を除去して上記官能基をより多く表出させる。したがって、脆化層の除去により表出した新たな官能基にも界面活性剤1が吸着する。

【0018】界面活性剤としては、C=O及びC-OHからなる少なくとも一方の官能基に対して疎水基が吸着しやすいものが用いられ、陰イオン性界面活性剤及び非イオン性界面活性剤の少なくとも一方が用いられる。陽イオン性界面活性剤及び中性界面活性剤では、めっき被膜が形成できなかったり、効果の発現が困難となる。陰イオン性界面活性剤としては、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸カリウム、ステアリル硫酸ナトリウム、ステアリル硫酸カリウムなどが例示される。また非イオン性界面活性剤としては、ポリオキシエチレンドデシルエーテル、ポリエチレングリコールデシルエーテルなどが例示される。

【0019】アルカリ成分としては、めっき素材の表面を分子レベルで溶解して脆化層を除去できるものを用いることができ、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどを用いることができる。

【0020】界面活性剤とアルカリ成分とを含む第2溶液の溶媒としては、極性溶媒を用いることが望ましく、水を代表的に用いることができるが、場合によってはアルコール系溶媒あるいは水-アルコール混合溶媒を用いてもよい。また第2溶液をめっき素材と接触させるには、めっき素材を第2溶液中に浸漬する方法、めっき素

材表面に第2溶液を塗布する方法、めっき素材表面に第2溶液をスプレーする方法などで行うことができる。

【0021】第2溶液中の界面活性剤の濃度は、0.01~10g/Lの範囲とすることが好ましい。界面活性剤の濃度が0.01g/Lより低いとめっき被膜の付着性が低下し、10g/Lより高くなると、めっき素材表面に界面活性剤が会合状態となって余分な界面活性剤が不純物として残留するため、めっき被膜の付着性が低下するようになる。この場合には、前処理後にめっき素材を水洗して余分な界面活性剤を除去すればよい。

【0022】また第2溶液中のアルカリ成分の濃度は、pH値で12以上が望ましい。pH値が12未満であっても効果は得られるが、表出する上記官能基が少ないために、所定膜厚だけめっき被膜を形成するための時間が長大になってしまう。

【0023】第2溶液とめっき素材との接触時間は特に制限されないが、室温で1分以上とするのが好ましい。接触時間が短すぎると、官能基に吸着する界面活性剤量が不足してめっき被膜の付着性が低下する場合がある。しかし接触時間が長くなり過ぎると、C=O及びC-OHから選ばれる少なくとも一方の官能基が表出した層まで溶解して無電解めっきが困難となる場合がある。1~5分間程度で十分である。また温度は高い方が望ましく、温度が高いほど接触時間を短縮することが可能であるが、室温~60℃程度で十分である。

【0024】第2処理工程は、アルカリ成分のみを含む水溶液で処理した後に界面活性剤を吸着させてもよいが、界面活性剤を吸着させるまでの間に再び脆化層が形成されてしまう場合があるので、第2処理工程は本発明のように陰イオン性界面活性剤及び非イオン性界面活性剤の少なくとも一方とアルカリ成分とが共存する状態で行うことが望ましい。

【0025】また第1処理工程の後に第2処理工程を行うのが好ましいが、場合によっては第1処理工程と第2処理工程を同時に行うことも可能である。この場合には、第1溶液と第2溶液の混合溶液を調製し、その混合溶液中にめっき素材を浸漬する、又は混合溶液をめっき素材表面にスプレーすることで行う。この場合にはオゾンとめっき素材表面との反応が律速となるので、処理時間は混合溶液中のオゾン濃度に応じて決められる。

【0026】なお第2処理工程後、水洗してアルカリ成分を除去する工程を行ってもよい。界面活性剤は官能基に強固に吸着しているので、水洗する程度では除去されず吸着した状態が維持されることがわかっている。したがって、本発明によって前処理されためっき素材は、無電解めっき工程までに時間が経過しても効果が失われることがない。

【0027】そして無電解めっき工程では、界面活性剤が吸着しためっき素材が触媒と接触される。すると、図1(C)に示すように、触媒2が上記官能基に吸着して

10

20

30

40

50

いる界面活性剤 1 の親水基に吸着すると考えられる。

【0028】そして触媒が十分に吸着しているめっき素材に対して無電解めっき処理を施すことにより、界面活性剤が官能基から外れるとともに金属が C=O 基及び／又は C=O 基と結合すると考えられ、付着性に優れためっき被膜を形成することができる。

【0029】触媒としては、Pd²⁺ など、従来の無電解めっき処理に用いられる触媒を用いることができる。触媒をめっき素材の表面に吸着させるには、触媒イオンが溶解している溶液を付着素材の表面に接触させればよく、上記した第 2 溶液の接触と同様に行うことができる。また接触時間、温度などの条件も、従来と同様でよい。

【0030】また無電解めっき処理の条件、析出させる金属種なども制限されず、従来の無電解めっき処理と同様に行うことができる。

【0031】

【実施例】以下、実施例及び比較例により本発明を具体的に説明する。

【0032】（実施例 1）めっき素材として ABS 樹脂板を用い、10PPM のオゾン含有するオゾン水溶液に室温で 30 分間浸漬する第 1 処理工程を行った。

【0033】次に、NaOH を 50 g/L 溶解するとともに、ラウリル硫酸ナトリウムを 1 g/L 溶解した混合水溶液を 60℃ に加熱し、そこへ第 1 処理工程後のめっき素材を 2 分間浸漬して陰イオン性界面活性剤（ラウリル硫酸ナトリウム）を吸着させた（第 2 処理工程）。

【0034】界面活性剤が吸着しためっき素材を引き上げ、水洗・乾燥後、3 N 塩酸水溶液に塩化パラジウムを 0.1 重量％溶解するとともに塩化錫を 5 重量％溶解し 50℃ に加熱された触媒溶液中に 3 分間浸漬し、次いでパラジウムを活性化するために、1 N 塩酸水溶液に 3 分間浸漬した。これにより触媒が吸着した吸着素材を得た。

【0035】その後、40℃ に保温された Ni-P 化学めっき浴中に吸着素材を浸漬し、10 分間 Ni-P めっき被膜を析出させた。析出した Ni-P めっき被膜の厚さは 0.5 μm である。さらに硫酸銅系 Cu 電気めっき浴にて、Ni-P めっき被膜の表面に銅めっきを 100 μm 析出させた。

【0036】得られためっき被膜にめっき素材に達する切り込みを 1 cm 幅で入れ、引張り試験機にてめっき被膜の付着強度を測定した。結果を表 1 に示す。

【0037】（実施例 2～7）表 1 に示すように、オゾン水溶液中のオゾン濃度を種々変更したこと以外は実施例 1 と同様にして前処理を行い、同様に触媒吸着と無電解めっきを行って、めっき被膜の付着強度を測定した。結果を表 1 に示す。

【0038】（実施例 8）オゾン水溶液中のオゾン濃度を 100PPM としたこと、及びラウリル硫酸ナトリウムに代えて非イオン性界面活性剤であるポリオキシエチレンド

デシルエーテルを同量用いたこと以外は実施例 1 と同様にしてめっき被膜を形成した。そして実施例 1 と同様に付着強度を測定し、結果を表 1 に示す。

【0039】（比較例 1）オゾン水溶液中のオゾン濃度を 100PPM としたこと、及びラウリル硫酸ナトリウムに代えて陽イオン性界面活性剤である塩化ベンジルトリエチルアンモニウムを同量用いたこと以外は実施例 1 と同様である。

【0040】しかし本比較例では、Ni-P めっき被膜の析出が認められず、したがって銅めっきもできなかった。

【0041】（比較例 2）オゾン水溶液による処理を行わなかったこと以外は実施例 1 と同様にして前処理を行った。そして実施例 1 と同様にめっき被膜を形成しようとしたが、実施例 1 と同条件ではめっき被膜の析出は認められなかった。

【0042】（比較例 3）オゾン水溶液中のオゾン濃度を 100PPM としたこと、及びラウリル硫酸ナトリウムのみを 1 g/L 溶解しアルカリ成分を含まない水溶液を用いたこと以外は実施例 1 と同様にしてめっき被膜を形成した。そして実施例 1 と同様に付着強度を測定し、結果を表 1 に示す。

【0043】（比較例 4）オゾン水溶液中のオゾン濃度を 100PPM としたこと、及び NaOH のみを 50 g/L 溶解し界面活性剤を含まない水溶液を用いたこと以外は実施例 1 と同様である。

【0044】しかし本比較例では、Ni-P めっき被膜の析出が認められず、したがって銅めっきもできなかった。

【0045】（比較例 5）オゾン水溶液を用いず、代わりにオゾンガスを 1 体積％含有する空気中にめっき素材を 10 分間曝して処理し、その後第 2 処理工程を行ったこと以外は実施例 1 と同様にしてめっき被膜を形成した。そして実施例 1 と同様に付着強度を測定し、結果を表 1 に示す。

【0046】（比較例 6～8）オゾンガス濃度を表 1 に示すように種々変更したこと以外は比較例 5 と同様にして、めっき被膜を形成した。そして実施例 1 と同様に付着強度を測定し、結果を表 1 に示す。

【0047】（参考例）めっき素材として ABS 樹脂板に代えてポリウレタン樹脂板を用い、第 1 処理工程を行わなかったこと以外は実施例 1 と同様にしてめっき被膜を形成した。そして実施例 1 と同様に付着強度を測定し、結果を表 1 に示す。

【0048】＜評価＞

【0049】

【表 1】

	めっき素材	オゾン濃度		第2溶液		付着強度(g/cm)
		水溶液	ガス	界面活性剤	アルカリ成分	
実施例 1	ABS	10PPM	—	ラウリル硫酸ナトリウム	NaOH	50
実施例 2	ABS	20PPM	—	ラウリル硫酸ナトリウム	NaOH	120
実施例 3	ABS	30PPM	—	ラウリル硫酸ナトリウム	NaOH	120
実施例 4	ABS	40PPM	—	ラウリル硫酸ナトリウム	NaOH	140
実施例 5	ABS	50PPM	—	ラウリル硫酸ナトリウム	NaOH	520
実施例 6	ABS	80PPM	—	ラウリル硫酸ナトリウム	NaOH	600
実施例 7	ABS	100PPM	—	ラウリル硫酸ナトリウム	NaOH	650
実施例 8	ABS	100PPM	—	ポリオキシエチレンデシルエーテル	NaOH	520
比較例 1	ABS	100PPM	—	塩化ベンジルトリエチルアンモニウム	NaOH	めっき析出せず
比較例 2	ABS	—	—	ラウリル硫酸ナトリウム	NaOH	めっき析出せず
比較例 3	ABS	100PPM	—	ラウリル硫酸ナトリウム	—	140
比較例 4	ABS	100PPM	—	—	NaOH	めっき析出せず
比較例 5	ABS	—	1%	ラウリル硫酸ナトリウム	NaOH	100
比較例 6	ABS	—	3%	ラウリル硫酸ナトリウム	NaOH	200
比較例 7	ABS	—	7%	ラウリル硫酸ナトリウム	NaOH	200
比較例 8	ABS	—	10%	ラウリル硫酸ナトリウム	NaOH	100
参考例	ポリウレタン	—	—	ラウリル硫酸ナトリウム	NaOH	730

【0050】表1より、本発明の前処理方法によれば、ABSに対してポリウレタンと同等の付着強度で無電解めっき被膜を形成することができることがわかる。したがって本発明の前処理方法における第1処理工程を行うことで、ABSにポリウレタンと同様のC=OあるいはC-OHからなる官能基が形成されたと考えられる。

【0051】そして実施例では、オゾン水溶液中のオゾン濃度が高くなるほど付着強度が増大していることが明らかである。またオゾン濃度が50PPMを超えることで付着強度がきわめて増大し、第1溶液中のオゾン濃度は50PPM以上とすることが特に好ましいことがわかる。

【0052】また比較例の結果から、アルカリ成分を用いないと付着強度が極端に低下し、界面活性剤を用いなかったり、陽イオン性界面活性剤を用いたのでは、めっき被膜の形成が困難であることもわかる。

【0053】そしてオゾンガスで処理しても、めっき被膜は形成できるものの付着強度が低いことが明らかであり、オゾンガス濃度を高くしても本発明のような効果は

得られないこともわかる。また比較例5～8で形成されためっき被膜の表面粗度は、実施例で形成されたものに比べて粗いことも観察された。つまりオゾンガスで処理した場合には、単に粗面化されたことによりめっき被膜が形成されているのであり、ABS樹脂板表面に官能基を形成することは困難であると考えられる。

【0054】

【発明の効果】すなわち本発明の無電解めっき材の前処理方法によれば、従来無電解めっきが困難であった樹脂素材表面に付着強度に優れた無電解めっき被膜を容易に形成することができる。また樹脂素材表面を粗面化する必要がないので、高い金属光沢を有するめっき被膜を薄い膜厚で形成することができ、かつクロム酸などが不要となるので廃液処理も容易である。

【図面の簡単な説明】

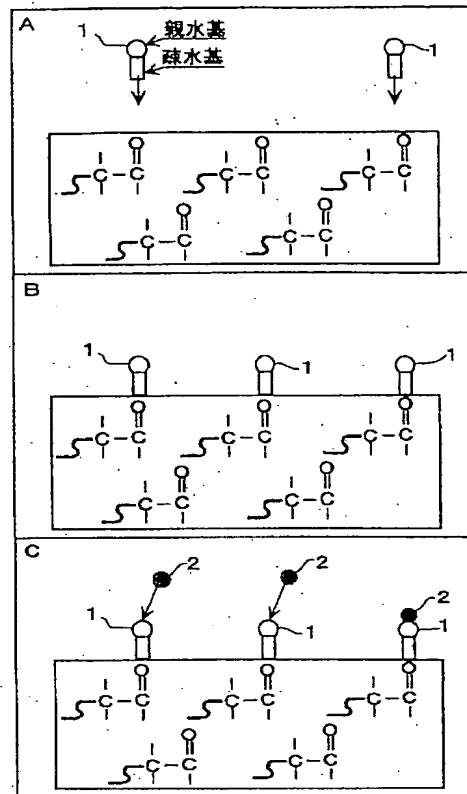
【図1】本発明の推定される作用を示す説明図である。

【符号の説明】

1：界面活性剤

2：触媒

【図1】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4K022 AA11 AA13 AA14 BA14 BA16
CA04 CA06 CA14 CA16 CA22
DA01